

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008910

International filing date: 16 May 2005 (16.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-250242
Filing date: 30 August 2004 (30.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 5 0 2 4 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 5 0 2 4 2
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-14744
【提出日】 平成16年 8月30日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C08F 14/22
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 増田 晴久
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065226
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太
 【電話番号】 06-6943-8922
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117112
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 秋山 文男
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-146196
 【出願日】 平成16年 5月17日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001627
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0315433

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

フッ素樹脂（A）および非フッ素架橋ゴム（B）からなる熱可塑性重合体組成物であって、
フッ素樹脂（A）が、含フッ素エチレン性重合体（a）からなり、非フッ素架橋ゴム（B）が、少なくとも 1 種のゴム（b）の少なくとも一部を架橋したものである熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】

含フッ素エチレン性重合体（a）の融点が、120～310℃である請求項 1 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 3】

ゴム（b）が、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ニトリル系ゴム、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴムおよびエピクロロヒドリン系ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のゴムである請求項 1 または 2 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 4】

架橋ゴム（B）が、フッ素樹脂（A）および架橋剤（C）の存在下、ゴム（b）を動的に架橋処理したゴムである請求項 1、2 または 3 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 5】

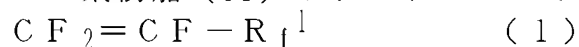
フッ素樹脂（A）が連続相を形成し、かつ架橋ゴム（B）が分散相を形成する構造である請求項 1、2、3 または 4 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 6】

フッ素樹脂（A）が、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体である請求項 1、2、3、4 または 5 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 7】

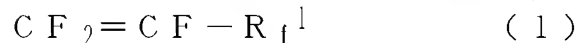
フッ素樹脂（A）が、テトラフルオロエチレンと下記一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体である請求項 1、2、3、4 または 5 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 8】

フッ素樹脂（A）が、テトラフルオロエチレン単位 19～90 モル％、エチレン単位 9～80 モル％、および下記一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位 1～72 モル％からなる共重合体である請求項 1、2、3、4 または 5 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 9】

フッ素樹脂（A）が、ポリフッ化ビニリデンである請求項 1、2、3、4、5、6、7 または 8 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 10】

ゴム（b）が、エチレンープロピレングエングム、エチレンープロピレングム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエングム、水素化アクリロニトリルーブタジエングム、ジメチルシリコンゴム、ビニルメチルシリコンゴムおよびスチレンージエーンースチレンブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 11】

架橋剤（C）が、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物、フェノール樹脂系化合物、硫黄系化合物、ビスマレイミド系化合物、およびキノイド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 4、5、6、7、8、9 または 10 記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 12】

ゴム（b）が、分子内に架橋性官能基を少なくとも1個有し、かつ架橋剤（C）が前記官能基と反応し得る2官能性以上の化合物である請求項4、5、6、7、8、9、10または11記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 13】

請求項1、2、3、4、5、7、8、9、10、11または12記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

【請求項 14】

請求項1、2、3、4、5、7、8、9、10、11または12記載の熱可塑性重合体組成物からなるシート。

【請求項 15】

請求項1、2、3、4、5、7、8、9、10、11または12記載の熱可塑性重合体組成物からなるフィルム。

【請求項 16】

請求項1、2、3、4、5、7、8、9、10、11または12記載の熱可塑性重合体組成物からなる層を有する積層構造体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のフッ素樹脂および特定の架橋ゴムからなる熱可塑性重合体組成物、ならびに該熱可塑性重合体組成物からなる成形品、シート、フィルムまたは積層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

架橋ゴムは、優れた耐熱性、耐薬品性、柔軟性を有することから、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品等の分野で多用されている。しかし、架橋ゴムを使用して成形品を製造するには、例えば、(1) 未架橋ゴムを架橋剤、受酸剤、充填剤等と共に混練する工程、(2) 押出機または射出成形機を用いて成形する工程、(3) プレスまたはオープンを用いて架橋を行なう工程などの複雑な過程を経るのが一般的であり、成形品を得るためには長時間を必要とする。また、架橋ゴムは、架橋後は溶融しないため、融着等の後加工ができず、リサイクルも不可能であるといった問題点を有している。

【0003】

上記の問題点を解決するために、ポリプロピレン系樹脂等の熱可塑性樹脂と未架橋の架橋性ゴムとを架橋剤と共に押出機中で溶融混練させながら架橋を行なうという、いわゆる動的架橋技術が開発されている。

【0004】

動的架橋ゴム(TPV)としては、例えば、ポリプロピレン系樹脂中に架橋したエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPM)が分散した構造のもの(例えば、特許文献1、2および3参照)が広範に研究されており、一部で実用化されている。

【0005】

しかし、上記のポリプロピレン系樹脂と架橋EPMとからなるTPVは、マトリックスがポリプロピレン系樹脂であることから、ポリプロピレン系樹脂の融点以上では耐熱性がなく、また耐薬品性にも劣っているのが実状である。

【0006】

耐熱性および耐薬品性に優れたTPVを開発する目的で、例えば、マトリックスとしてポリエステル系樹脂または4-メチル-1-ペンテン系樹脂を使用し、架橋ゴムを分散させた構造のものが知られている(例えば、特許文献4および5参照)。しかしながら、これらのTPVは、ポリプロピレン系樹脂と架橋EPMからなるTPVと比較して、耐熱性および耐薬品性が幾分向上しているものの、未だ充分ではなく、また柔軟性や力学性能に劣っているという問題点がある。

【0007】

さらに、マトリックスとしてフッ素樹脂を使用して、架橋ゴムとして架橋したフッ素ゴムを分散させた構造のTPVが研究されている(例えば、特許文献6、7および8参照)。このようなTPVはマトリックスのフッ素樹脂に起因する優れた耐熱性および耐薬品性を有するものの、耐寒性に乏しく、柔軟性や圧縮永久歪み等の物性に劣っており、また成形加工性も充分なものではない。

【0008】

【特許文献1】 特開平06-287368号公報

【特許文献2】 特開平06-256571号公報

【特許文献3】 特開平11-228750号公報

【特許文献4】 特開平10-212392号公報

【特許文献5】 特開平11-269330号公報

【特許文献6】 特開昭61-57641号公報

【特許文献7】 特開平05-140401号公報

【特許文献8】 特開平06-228397号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、優れた耐熱性と耐薬品性を兼ね備え、柔軟であり、かつ成形加工性に優れた熱可塑性重合体組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち、本発明は、フッ素樹脂（A）および非フッ素架橋ゴム（B）からなる熱可塑性重合体組成物であって、フッ素樹脂（A）が、含フッ素エチレン性重合体（a）からなり、非フッ素架橋ゴム（B）が、少なくとも1種のゴム（b）の少なくとも一部を架橋したものである熱可塑性重合体組成物に関する。

【0011】

含フッ素エチレン性重合体（a）の融点が、120～310℃であることが好ましい。

【0012】

ゴム（b）が、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ニトリル系ゴム、シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴムおよびエピクロロヒドリン系ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のゴムであることが好ましい。

【0013】

架橋ゴム（B）が、フッ素樹脂（A）および架橋剤（C）の存在下、ゴム（b）を動的に架橋処理したゴムであることが好ましい。

【0014】

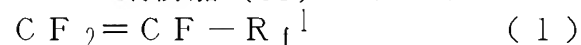
フッ素樹脂（A）が連続相を形成し、かつ架橋ゴム（B）が分散相を形成する構造であることが好ましい。

【0015】

フッ素樹脂（A）が、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体であることが好ましい。

【0016】

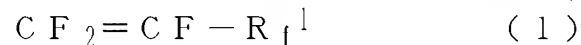
フッ素樹脂（A）が、テトラフルオロエチレンと下記一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体であることが好ましい。

【0017】

フッ素樹脂（A）が、テトラフルオロエチレン単位19～90モル％、エチレン単位9～80モル％、および下記一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～72モル％からなる共重合体であることが好ましい。

【0018】

フッ素樹脂（A）が、ポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。

【0019】

ゴム（b）が、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴム、ジメチルシリコーンゴム、ビニルメチルシリコーンゴムおよびスチレンージエンスチレンブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0020】

架橋剤（C）が、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物、フェノール樹脂系化合物、硫黄系化合物、ビスマレイミド系化合物、およびキノイド系化合物からなる群か

ら選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0021】

ゴム（b）が、分子内に架橋性官能基を少なくとも1個有し、かつ架橋剤（C）が前記官能基と反応し得る2官能性以上の化合物であることが好ましい。

【0022】

また、本発明は、前記熱可塑性重合体組成物からなる成形品、シート、またはフィルムに関する。

【0023】

さらに、本発明は、前記熱可塑性重合体組成物からなる層を有する積層構造体に関する。

【発明の効果】

【0024】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、含フッ素エチレン性重合体中に架橋ゴム粒子が分散しているため、優れた耐熱性と耐薬品性を兼ね備え、柔軟であり、かつ成形加工性に優れている組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

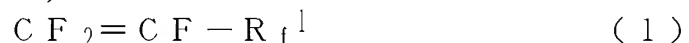
本発明は、フッ素樹脂（A）および非フッ素架橋ゴム（B）からなる熱可塑性重合体組成物であって、フッ素樹脂（A）が、含フッ素エチレン性重合体（a）であり、非フッ素架橋ゴム（B）が、少なくとも1種のゴム（b）の少なくとも一部を架橋したものである熱可塑性重合体組成物に関する。

【0026】

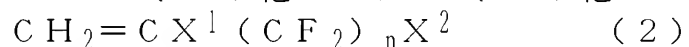
フッ素樹脂（A）の融点は、120～310℃であることが好ましく、150～290℃であることがより好ましく、170～250℃であることがさらに好ましい。フッ素樹脂（A）の融点が、120℃未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性が低下する傾向があり、310℃を超えると、フッ素樹脂（A）と架橋剤（C）の存在下、ゴム（b）を溶融条件下にて動的に架橋する場合、フッ素樹脂（A）の融点以上に溶融温度を設定する必要があるが、その際にゴム（b）が熱劣化する傾向がある。

【0027】

フッ素樹脂（A）としては、特に限定されるものではなく、少なくとも1種の含フッ素エチレン性重合体（a）を含む重合体であればよい。含フッ素エチレン性重合体（a）を構成するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、テトラフルオロエチレン、一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化塩化エチレン、一般式（2）：



（式中、 X^1 は、水素原子またはフッ素原子を表し、 X^2 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子を表し、nは、1～10の整数を表す。）などのフルオロオレフィンなどをあげることができる。

【0028】

また、含フッ素エチレン性重合体（a）を構成するエチレン性不飽和化合物としては、上記フルオロオレフィン、パーフルオロオレフィン以外の非フッ素エチレン性不飽和化合物もあげることができる。非フッ素エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、またはアルキルビニルエーテル類などをあげることができる。ここで、アルキルビニルエーテルは、炭素数1～5のアルキル基を有するアルキルビニルエーテルをいう。

【0029】

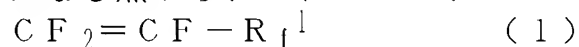
これらの中でも、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、テトラフルオロエチレンとエチレンからなる含フッ素エチレン性重合体（a）であることが好ましく、テトラフルオロエチレン単位20～80モル%とエチレン単位80～20モル%からなる含フッ素エチレン性重合体（a）であることがより好ましい。また、テトラフルオロエチレンおよびエチレンからなる含フッ素エチレン性重合体（a）は、第3成分を含有していてもよく、第3成分としては、2，3，3，4，4，5，5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン（ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ）などをあげることができる。

【0030】

第3成分の含有量は、含フッ素エチレン性重合体（a）に対して0.1～3モル%であることが好ましい。

【0031】

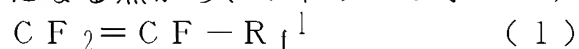
また、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、テトラフルオロエチレンと一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体（a）であることが好ましく、テトラフルオロエチレン単位90～99モル%と一般式（1）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～10モル%からなる含フッ素エチレン性重合体（a）であることがより好ましい。また、テトラフルオロエチレンおよび一般式（1）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体（a）は、第3成分を含有していてもよい。

【0032】

また、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、テトラフルオロエチレン、エチレンおよび一般式（1）：



（式中、 R_1^1 は、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{OR}_1^2$ を表す。 R_1^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体（a）であることが好ましく、テトラフルオロエチレン単位19～90モル%、エチレン単位9～80モル%、および一般式（1）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～72モル%からなる含フッ素エチレン性重合体（a）であることがより好ましく、さらに好ましくはテトラフルオロエチレン単位20～70モル%、エチレン単位20～60モル%、および一般式（1）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～60モル%からなる含フッ素エチレン性重合体（a）である。

【0033】

また、テトラフルオロエチレン、エチレンおよび一般式（1）で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体（a）は、追加成分を含有していてもよく、追加成分としては、2，3，3，4，4，5，5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン（ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ）などをあげることができる。

【0034】

追加成分の含有量は、含フッ素エチレン性重合体（a）に対して0.1～3モル%であることが好ましい。

【0035】

さらに、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、含フッ素エチレン性重合体（a）が、ポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。

【0036】

非フッ素架橋ゴム（B）とは、少なくとも1種のゴム（b）の少なくとも一部が架橋したものであり、かつ、架橋ゴム中に、フッ素原子を含まないものである。また、非フッ素非シリコンゴムであることが好ましい。ここで、非フッ素非シリコン架橋ゴムとは、

少なくとも１種のゴム（ｂ）の少なくとも一部が架橋したものであり、かつ、架橋ゴム中に、フッ素原子、およびケイ素と酸素原子からなるシリコーン骨格を含まないものである。

【００３７】

ゴム（ｂ）としては、特に限定されるものではないが、例えば、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ニトリル系ゴム、シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴムおよびエピクロロヒドリン系ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のゴムであることが、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐油性が優れる点から好ましい。

【００３８】

オレフィン系ゴムとしては、ジエン系ゴム、ブチル系ゴム、エチレン系ゴムなどをあげることができる。

【００３９】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、クロロpreneゴム、スチレンーブタジエンゴム、スチレンージエンスチレンブロック共重合体などのスチレンージエン系ゴムなどをあげることができる。ここで、スチレンージエン系ゴムとしては、これらの水素添加物または酸変性物なども含まれる。

【００４０】

ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム、塩素化ブチルゴムまたは臭素化ブチルゴムなどのハロゲン化ブチルゴムなどをあげることができる。

【００４１】

エチレン系ゴムとしては、エチレンープロピレンゴム（EPM）、エチレンープロピレンジエンゴム（EPDM）、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどをあげることができる。

【００４２】

アクリル系ゴムとしては、アクリルゴム、エチレンアクリルゴムなどをあげることができ、ニトリル系ゴムとしては、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴムなどをあげることができ、シリコーン系ゴムとしては、ジメチルシリコーンゴム、ビニルメチルシリコーンゴム、フェニルメチルシリコーンゴム、フェニルビニルメチルシリコーンゴム、フルオロシリコーンゴムなどをあげることができ、ウレタン系ゴムとしては、ポリエステルウレタンゴム、ポリエーテルウレタンゴムなどをあげることができる。

【００４３】

これらの中でも、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐油性がより優れる点で、エチレンープロピレンジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴム、ジメチルシリコーンゴム、ビニルメチルシリコーンゴムおよびスチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【００４４】

架橋ゴム（Ｂ）は、少なくともその一部が架橋されていることが必要である。

【００４５】

ゴム（ｂ）の配合量としては、フッ素樹脂（Ａ）１００重量部に対して、１０～１００重量部であることが好ましく、５０～９００重量部であることがより好ましく、１００～８００重量部であることがさらに好ましい。

【００４６】

ゴム（ｂ）が、１０重量部未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性が低下する傾向があり、１０００重量部をこえると、得られる熱可塑性重合体組成物の成形加工性が低下する傾向がある。

【００４７】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、フッ素樹脂（Ａ）および架橋剤（Ｃ）の存在下にて

、ゴム（b）を溶融条件下で動的に架橋処理して得られることが好ましい。ここで、動的に架橋処理するとは、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、押出機等を使用して、ゴム（b）を溶融混練と同時に動的に架橋させることをいう。これらの中でも、高剪断力を加えることができる点で、二軸押出機等の押出機であることが好ましい。動的に架橋処理することで、フッ素樹脂（A）と架橋ゴム（B）の相構造および架橋ゴムの分散とを制御することができる。

【0048】

架橋剤（C）としては、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物、フェノール樹脂系化合物、硫黄系化合物、ビスマレイミド系化合物、およびキノイド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0049】

有機過酸化物としては、2，5－ジメチル－2，5－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－3、2，5－ジメチル－2，5－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイドがあげられる。

【0050】

また、アミン化合物としては、カルバミン酸6－アミノヘキシル（ $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ）、1，4－ブタンジアミン、1，4－ジアミノシクロヘキサンなどをあげることができる。

【0051】

また、必要に応じて、架橋剤（C）と共に、架橋助剤を使用することができる。

【0052】

架橋剤（C）は、架橋するゴム（b）の種類や溶融混練条件に応じて、適宜選択することができる。

【0053】

さらに、ゴム（b）は、分子内に少なくとも1個以上の架橋性官能基を有することが好ましく、この場合、架橋剤（C）として、該架橋性官能基と反応し得る2官能性以上の化合物を使用することが好ましい。

【0054】

ゴム（b）が有することができる架橋性官能基としては、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、塩素、臭素などをあげることができる。

【0055】

さらに、架橋剤（C）としては、例えば、ゴム（b）が有する架橋性官能基が無水カルボキシル基の場合にはアミノ化合物を使用することができ、またゴム（b）が有する架橋性官能基が水酸基の場合にはイソシアネート化合物や無水カルボキシル基を含有する化合物を使用することができる。

【0056】

架橋剤（C）の配合量としては、ゴム（b）100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.2～8重量部であることがより好ましい。架橋剤（C）が、0.1重量部未満であると、ゴム（b）の架橋が十分に進行せず、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐油性が低下する傾向があり、10重量部をこえると、得られる熱可塑性重合体組成物の成形加工性が低下する傾向がある。

【0057】

溶融条件下とは、フッ素樹脂（A）およびゴム（b）が溶融する温度下を意味する。溶融する温度は、それぞれフッ素樹脂（A）およびゴム（b）のガラス転移温度および／または融点により異なるが、120～330℃であることが好ましく、130～320℃であることがより好ましい。温度が、120℃未満であると、フッ素樹脂（A）とゴム（b）の間の分散が粗大化する傾向があり、330℃をこえると、ゴム（b）が熱劣化する傾向がある。

【0058】

得られた熱可塑性重合体組成物は、フッ素樹脂（A）が連続相を形成しかつ架橋ゴム（B）が分散相を形成する構造、またはフッ素樹脂（A）と架橋ゴム（B）が共連続を形成する構造を有することができるが、その中でも、フッ素樹脂（A）が連続相を形成しかつ架橋ゴム（B）が分散相を形成する構造を有することが好ましい。

【0059】

ゴム（b）が、分散当初マトリックスを形成していた場合でも、架橋反応の進行に伴い、ゴム（b）が架橋ゴム（B）となることで溶融粘度が上昇し、架橋ゴム（B）が分散相になる、またはフッ素樹脂（A）との共連続相を形成するものである。

【0060】

このような構造を形成すると、本発明の熱可塑性重合体組成物は、優れた耐熱性および耐油性を示すと共に、良好な成形加工性を有することとなる。その際、架橋ゴム（B）の平均分散粒子径は、 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0061】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、その好ましい形態であるフッ素樹脂（A）が連続相を形成し、かつ架橋ゴム（B）が分散相を形成する構造の一部に、フッ素樹脂（A）と架橋ゴム（B）との共連続構造を含んでいても良い。

【0062】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどの他の重合体、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウムなどの無機充填材、顔料、難燃剤、滑剤、光安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料、オイル、柔軟化剤などを、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲で添加することができる。

【0063】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、一般の成形加工方法や成形加工装置などを用いて成形加工することができる。成形加工方法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法を採用することができ、本発明の熱可塑性重合体組成物は、使用目的に応じて任意の形状の成形体に成形される。

【0064】

さらに、本発明には、本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して得られたシートまたはフィルムの成形体を包含し、また本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有する積層構造体を包含するものである。

【0065】

本発明の熱可塑性重合体組成物、および該組成物からなる成形品、シート、フィルムは、自動車部品、機械部品、電気電子部品、OA部品、日用品、建材、雑貨等として用いることができ、積層構造体は、食品容器、燃料容器、チューブ、ホース等として用いることができる。

【実施例】

【0066】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0067】

<硬度>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、該ペレットを熱プレス機により 250°C 、 10MPa の条件下で圧縮成形し、厚さ 2mm のシート状試験片を作製し、これらを用いてJIS-K6301に準じてA硬度を測定した。

【0068】

<引張破断強度および引張破断伸び>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、該ペレットを熱プレス機により250℃、10MPaの条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシート状試験片を作製し、それから厚み2mm、幅5mmのダンベル状試験片を打ち抜いた。得られたダンベル状試験片を用いて、オートグラフ（（株）島津製作所製）を使用して、JIS-K6301に準じて、50mm/分の条件下で、23℃における引張破断強度および引張破断伸び、140℃における引張破断強度を測定した。

【0069】

<圧縮永久歪み>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、射出成形機を使用して、シリンダー温度250℃にて、直径29.0mm、厚さ12.7mmの直円柱状の成形品を作製し、JIS-K6301に準じて、温度120℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した後の圧縮永久歪みを測定した。

【0070】

<耐薬品性>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを熱プレス機により250℃、10MPaの条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシート状試験片を作製し、それから厚み2mm、幅5mmのダンベル状試験片を打ち抜いた。得られたダンベル状試験片を、JIS3号油に浸漬し、100℃で70時間放置した。その後、ダンベル状試験片を取り出し、オートグラフ（（株）島津製作所製）を使用して、JIS-K6301に準じて、50mm/分の条件下で、23℃における引張破断強度を測定し、浸漬前の引張破断強度に対する変化割合を算出した。

【0071】

実施例および比較例では、下記の含フッ素エチレン性重合体（a）、ゴム（b-1）、ゴム（b-2）、架橋剤（C-1）および架橋剤（C-2）を使用した。

【0072】

<含フッ素エチレン性重合体（a）>

テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（融点220℃；ダイキン工業（株）製「ネオフロンETFE EP-620」）

【0073】

<ゴム（b-1）>

水素添加されたスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の無水マレイン酸変性物（旭化成（株）製「タフテックM1943」）

【0074】

<ゴム（b-2）>

エチレン-プロピレンゴム（JSR（株）製「EP57P」）

【0075】

<架橋剤（C-1）>

カルバミン酸6-アミノヘキシル（ダイキン工業（株）製「V-1」）

【0076】

<架橋剤（C-2）>

2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3（日本油脂株式会社製「パーヘキシン25B」）

【0077】

実施例1～3

上記した含フッ素エチレン性重合体（a）、ゴム（b-1）および架橋剤（C-1）を、表1に示す割合で予備混合した後、二軸押出機に供給して、シリンダー温度250℃およびスクリュウ回転数100rpmの条件下に熔融混練し、熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

【0078】

実施例4～6

上記した含フッ素エチレン性重合体（a）、ゴム（b-2）および架橋剤（C-2）を、表1に示す割合で予備混合した後、二軸押出機に供給して、シリンダー温度250℃およびスクリー回転数100rpmの条件下に熔融混練し、熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

【0079】

実施例1～6で得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製）によるモルフォロジー観察により、フッ素樹脂（A）が連続相を形成しかつ架橋ゴム（B）が分散相を形成する構造を有することがわかった。

【0080】

得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で硬度、引張破断強度、引張破断伸び、および圧縮永久歪みの測定、ならびに耐薬品性の評価を行なった結果を表1に示す。

【0081】

比較例1

架橋剤（C-1）を配合しなかった以外は、実施例3と同様にして熱可塑性重合体組成物のペレットを製造した。

【0082】

比較例2

架橋剤（C-2）を配合しなかった以外は、実施例6と同様にして熱可塑性重合体組成物のペレットを製造した。

【0083】

比較例1または2で得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製）によるモルフォロジー観察により、ゴム（b）が連続相を形成し、フッ素樹脂（A）が分散相を形成する構造を有していることがわかった。

【0084】

得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で硬度、引張破断強度、引張破断伸び、および圧縮永久歪みの測定、ならびに耐薬品性の評価を行なった結果を表1に示す。

【0085】

比較例3

ポリプロピレン（（株）グラントポリマー製J106W）30重量部、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（JSR（株）製EPDM EP21）70重量部、架橋剤（日本油脂（株）製パークミルD）0.5重量部を予備混合した後、プラストミル混練装置を使用して、230℃、50rpmの条件で10分間熔融混練を行い、ポリプロピレンと架橋EPDMからなる動的架橋ゴム（TPV-1）を合成した。

【0086】

得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製）によるモルフォロジー観察により、ポリプロピレンが連続相を形成し、架橋したエチレン-プロピレン-ジエンゴムが分散相を形成する構造を有していることが分かった。

【0087】

得られた動的架橋ゴム（TPV-1）単独のペレットを用いて、上記した方法で硬度、引張破断強度、引張破断伸び、および圧縮永久歪みの測定、ならびに耐薬品性の評価を行なった結果を表1に示す。

【0088】

表 1

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3				
含フッ素エチレン性重合体(a)	50	40	30	50	40	30	30	30					
ゴム(b-1)	50	60	70				70						
ゴム(b-2)				50	60	70		70					
架橋剤(C-1)	0.12	0.15	0.20										
架橋剤(C-2)				0.10	0.12	0.14							
動的架橋ゴム (TPV-1)									100				
硬度	99	92	84	90	85	78	79	73	78				
引張破断強度(MPa)23℃	19	15	12	20	14	12	7	9	10				
引張り破断伸び(%)23℃	93	125	140	102	137	156	255	234	155				
引張破断強度(MPa)140℃	12	10	8	13	10	8	0	6	3				
圧縮永久歪み(%)	67	54	45	53	46	37	100	40	48				
耐薬品性(%)	68	51	38	73	60	47	0	29	3				

【書類名】要約書

【要約】

【課題】優れた耐熱性と耐薬品性を兼ね備え、柔軟であり、かつ成形加工性に優れた熱可塑性重合体組成物を提供する。

【解決手段】フッ素樹脂（A）および非フッ素架橋ゴム（B）からなる熱可塑性重合体組成物であって、フッ素樹脂（A）が、融点120～310℃の含フッ素エチレン性重合体（a）であり、非フッ素架橋ゴム（B）が、少なくとも1種のゴム（b）の少なくとも一部を架橋したものである。

【選択図】なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 8 5 3

19900822

新規登録

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社